

50

Int. Cl.:

C 08 f, 17/00

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

52

Deutsche Kl.:

39 b4, 17/00

10

11

21

22

45

Offenlegungsschrift 1948 198

Aktenzeichen: P 19 48 198.2

Anmeldetag: 24. September 1969

Offenlegungstag: 1. April 1971

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

64

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Carbonsäurefunktionen
enthaltenden polymeren Verbindungen

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder:

Henkel & Cie GmbH, 4000 Düsseldorf-Holthausen

Vertreter: —

72

Als Erfinder benannt:

Ihle, Walter, Dipl.-Chem. Dr., 4019 Monheim;
Galinke, Joachim, Dipl.-Chem. Dr., 4000 Düsseldorf-Holthausen

Benachrichtigung gemäß Art 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 1948 198

3. 71 109 814/2067

6/90

BEST AVAILABLE COPY

Patentanmeldung

D 3933"Verfahren zur Herstellung von Carbonsäurefunktionen enthaltenden polymeren Verbindungen"

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Carbonsäurefunktionen enthaltenden polymeren Verbindungen durch Polymerisation von Carbonsäuren bzw. Carbonsäureanhydridgruppen enthaltenden monoolefinischen Monomeren mit cyclischen Dienen.

Es ist bekannt, Carboxylgruppen enthaltende wasserquellbare bzw. als Alkalisalze Gele bildende Polymerisate durch Polymerisation von Carboxylgruppen enthaltenden Monomeren wie Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure bzw. deren Anhydriden herzustellen. Die Polymerisation wird dabei in Gegenwart von mehr als eine polymerisationsfähige Doppelbindung enthaltenden Vernetzungsmitteln durchgeführt. Als derartige Vernetzungsmittel können beispielsweise Divinylbenzol, Polyallylätber von mehrwertigen Alkoholen oder Zuckern, endständige Doppelbindungen enthaltende Diolefine, Triallylphosphat oder Tetraallylsilane dienen. Die dabei erhaltenen Produkte stellen in vielen Fällen technisch durchaus brauchbare Substanzen dar, die aber häufig nicht in jeder Beziehung befriedigen. Beispielsweise ist die Herstellung dieser Polymerisate häufig mit Schwierigkeiten verbunden, die einmal darin zu sehen sind, daß oft nur schwierig reproduzierbare homogene Produkte zu erhalten sind. Weiterhin wirken manche der erwähnten Vernetzungsmittel stark polymerisationsregelnd, so daß nur niedermolekulare Polymere erhalten werden. Schließlich kann in manchen Fällen die Hydrolysenanfälligkeit der Polymerisate ihren technischen Einsatz beeinträchtigen.

109814/2067

- 2 -

Weiterhin ist es bekannt, zur Vernetzung der Carboxylgruppen enthaltenden monoolefinischen Monomeren Dicyclopentadien zu verwenden. Hierbei werden in der Regel Produkte mit günstigen gelbildenden Eigenschaften erhalten, die jedoch bezüglich ihrer Viskosität in wässriger Lösung zu wünschen übrig lassen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren zu finden, bei dem die erwähnten Nachteile nicht auftreten und nach dem Produkte herstellbar sind, die sich mit höherer Viskosität in Wasser lösen bzw. bei gleicher Viskosität in geringerer Konzentration anwesend sein müssen.

Erfindungsgemäß werden bei der Herstellung von Carbonsäurefunktionen enthaltenden polymeren Verbindungen als vernetzende Comonomere solche cyclischen Diene verwendet, die wenigstens zweimal den Norbornenring enthalten. Vorteilhaft verwendet man sie in einer Menge von 0,1 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf das gesamte polymerisierbare Monomerengemisch.

Bei den wenigstens 2 Norbornenringe enthaltenden Verbindungen handelt es sich um bekannte Produkte. Sie sind beispielsweise zugänglich durch Diels-Alder-Kondensation ungesättigter Aldehyde wie Acrolein an Cyclopentadien und anschließende Umwandlung der Aldehydgruppe. Dabei ist es möglich, die Aldehydgruppe sowohl in eine Ester- als auch in eine Acetalgruppierung umzuwandeln. Für das erfindungsgemäße Verfahren sind demnach beispielsweise geeignet Endomethylen- Δ^3 -tetrahydrobenzyl-endomethylen- Δ^3 -tetrahydrobenzoat, Endomethylen- Δ^3 -tetrahydrobenzaldehyd-3,3-dimethylenbornen-5-acetal bzw. deren in 6-Stellung Methylgruppen enthaltende Derivate, ferner Bis-[endomethylen- Δ^3 -tetrahydrobenzyl]-pentaerythrit, 6-Methyl-2,5-methylen- Δ^3 -tetrahydrobenzyl-6-methyl-2,5-methylen- Δ^3 -tetrahydrobenzoat u.a..

Als Carbonsäure bzw. Carbonsäureanhydride enthaltende Monomere können die verschiedensten Carbonsäuren bzw. Carbonsäureanhydride verwendet werden. Bevorzugt werden (Meth)-acrylsäure, Crotonsäure oder Maleinsäure bzw. deren Anhydrid. Ferner können verwendet werden α -Halogenacrylsäure, Itaconsäure, Citraconsäure u.ä..

Neben den erwähnten Carbonsäurefunktion enthaltenden Monomeren und den Vernetzungsmitteln können weitere Comonomere bei der Polymerisation mitverwendet werden. In erster Linie kommen hier Äthylen, Propylen, Styrol oder Acrylamid infrage. Möglich ist auch die Mitverwendung anderer monoolefinischer Comonomerer wie etwa Vinylacetat, Vinylmethyläther, Methacrylamid, Vinyltoluol, Acrylnitril oder Allylester von gesättigten Monocarbonsäuren.

Zweckmäßig wird die Polymerisation in inerten organischen Lösungsmitteln durchgeführt. Diese sollen das Monomere lösen, aber nur wenig lösend auf das Polymerisat wirken und im allgemeinen darauf nur eine quellende Wirkung ausüben. Geeignete organische Lösungsmittel sind aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, Halogenkohlenwasserstoffe, Äther oder Ester. Beispielsweise können verwendet werden Heptan, Isooctan, Benzol, Toluol, Xylol, Tetrachlorkohlenstoff, Diisopropyläther, Dioxan, Tetrahydrofurfuran, Butylacetat und dergleichen mehr. Die Konzentration der Monomeren im Lösungsmittel soll sich im allgemeinen zwischen etwa 1 bis 20 % bewegen.

Als Initiatoren für die Polymerisation verwendet man radikalbildende Peroxide bzw. Azoverbindungen. Sie sollen in den erwähnten organischen Lösungsmitteln löslich sein und in einer Konzentration von 1 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf das Monomeregemisch, eingesetzt werden. Es können demnach bei-

spielsweise verwendet werden Persauerstoffverbindungen wie Benzoylperoxid, Diacetylperoxid, Dilaurylperoxid oder aber Azoverbindungen wie Azoisobutyronitril oder dergleichen mehr.

Die Polymerisationstemperatur kann in weiten Grenzen schwanken und liegt etwa zwischen 0 und 120° C, insbesondere 40 und 100° C. Im allgemeinen wird man bei einer Polymerisationstemperatur zwischen 50 und 80° C arbeiten. Dabei beträgt die Reaktionsdauer etwa 4 bis 8 Stunden.

Die Polymerisation selbst wird in bekannter Weise in Abwesenheit von Sauerstoff durchgeführt. Es ist möglich, sie in offenen Reaktionsgefäßen oder auch unter Druck vorzunehmen. Sind besonders flüchtige Comonomere bei der Reaktion beteiligt, wird man die zuletzt erwähnte Verfahrensweise benutzen.

Zur Aufarbeitung der Reaktionsansätze wird das in fester Form gegebenenfalls gequollen abgeschiedene Polymere durch Filtrieren oder Zentrifugieren abgetrennt. Gegebenenfalls kann man auch das Lösungsmittel teilweise oder ganz abdestillieren und in bekannter Weise mit dem gleichen oder anderen Lösungsmitteln das Polymerisat von Verunreinigungen befreien.

Die erfindungsgemäß erhältlichen Polymerisate zeigen in der Säureform in wässriger Lösung bzw. Aufschlammung nur eine geringe oder mittlere Lösungsviskosität. Werden sie jedoch mit einwertigen Alkalien wie etwa Natrium, Kalium oder Ammoniumhydroxid bzw. den entsprechenden Carbonaten neutralisiert, erhält man hochviskose klare Gele. Das Maximum der Viskosität liegt im allgemeinen bei einem pH-Wert von etwa 7 bis 8. Neben den genannten Alkalien können zum Neutralisieren auch Amine verwendet werden wie beispielsweise Triäthylamin, Äthanolamin oder Triäthanolamin. Die Verwendung von mehr als einer Aminogruppe im Molekül enthaltender Amine ist nicht ratsam.

Es muß als überraschend angesehen werden, daß die zwei Norbornenringe enthaltenden Vernetzer eine stärkere Wirksamkeit aufweisen als das konstitutionell ähnliche Dicyclopentadien. Die Polymerisationslösungen von mit Dicyclopentadien hergestellten Acrylsäure- bzw. Maleinsäurecopolymeren zeigen eine geringere Viskosität als die mit Endomethylen-tetrahydrobenzyl-endomethylen-tetrahydrobenzoat hergestellten.

Die erfindungsgemäß erhältlichen Polymeren können insbesondere in Form ihrer Lösungen als Verdickungsmittel, Emulgiermittel und Dispergiermittel verwendet werden. Sie können für die verschiedensten Zwecke, beispielsweise bei der Herstellung kosmetischer Präparate, auf dem Textilgebiet, der Papierherstellung, dem pharmazeutischen Gebiet oder bei der Schädlingsbekämpfung eingesetzt werden. Die Lösungen sind mit den verschiedensten, insbesondere wassermischbaren organischen Lösungsmitteln wie Methanol, Äthanol oder Aceton verträglich.

Beispiele

Die in den nachfolgenden Beispielen angegebenen Viskositäten wurden in einem Brookfield-Viskosimeter (Modell RVT) mit Spindel Nr. 7 bei 10 Upm. und einer Temperatur von 25° C bestimmt.

Beispiel 1:

In einem mit Rührer versehenen Polymerisationskolben wurden 440 g Benzol vorgelegt und dazu 48,5 g wasserfreie Acrylsäure sowie 1,5 g Endomethylen- Δ^3 -tetrahydrobenzyl-endomethylen- Δ^3 -tetrahydrobenzoat gegeben. Nachdem die Luft durch Stickstoff verdrängt war, wurden 0,3 g Azoisobutyronitril zugesetzt und die Polymerisation bei einer Temperatur von 50 bis 55° C vorgenommen. Nach 6 Stunden Reaktionszeit hatte sich das Copolymerisat in Form eines feinen Schlammes abgeschieden. Nach Verdünnen mit 200 ccm Benzol wurde filtriert und mit Benzol nachgewaschen. Nach 12-stündigem Trocknen bei 60° C wurden ca. 47,5 g eines weißen leicht zerreibbaren Pulvers erhalten (Ausbeute etwa 95 %).

Ein Teil des Polymerisats wurde in Wasser gequollen und mit 10%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 7,5 eingestellt. Es wurde bei einer Konzentration von 1,0 und 0,5 % eine Viskosität gemessen, die oberhalb von 100.000 cP lag. Bei einer Konzentration von 0,2 % betrug die Viskosität 30.000 cP.

Beispiel 2:

Wie in Beispiel 1 beschrieben wurde die Polymerisation durchgeführt; jedoch anstelle des dort beschriebenen Vernetzers wurden 1,5 g Endomethylen- Δ^3 -tetrahydrobenzaldehyd-3,3-dimethylen-norbornen-5-acetal verwendet. Das 1%igewässrige Gel hatte bei einem pH-Wert von 7,5 eine Viskosität oberhalb von 100.000 cP.

Wurde die Konzentration auf 0,2 % heruntergesetzt, wurde eine Viskosität von 28.000 cP gemessen.

Beispiel 3:

Die Polymerisation gemäß Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch anstelle des dort beschriebenen Vernetzers wurde in diesem Fall 1,5 g von 6-Methyl-2,5-methylen- Δ^3 -tetrahydrobenzoat verwendet.

Nach dem Neutralisieren der gequollenen wässrigen Säureform wurde ein Gel erhalten, das bei einer Konzentration von 1 % eine Viskosität von oberhalb 100.000 cP aufwies. Bei einer Konzentration von 0,2 % wurde eine Viskosität von 30.000 cP gemessen.

Beispiel 4:

In der eingangs beschriebenen Apparatur wurde eine Polymerisation in der gleichen Weise vorgenommen, und nach dem Aufarbeiten wurde die Viskosität der 1%igen Gele bei einem pH-Wert von 7,5 gemessen. In der nachstehenden Tabelle sind in der ersten Spalte die Reaktionsteilnehmer angegeben, in den beiden folgenden die eingesetzte Menge.

Tabelle

Reaktionsteilnehmer	Gewichtsmenge in g	
Acrylsäure	46,0	38,5
Acrylamid	2,5	10,0
Endo-Methylen- Δ^3 -tetrahydrobenzylendo- methylen- Δ^3 -tetrahydrobenzoat	1,5	1,5
Benzol	440,0	440,0
Azoisobutyronitril	0,3	0,3

Bei dem ersten Ansatz betrug die Viskosität 60.000 cP, bei dem zweiten 35.000 cP.

Beispiel 5:

In einem 2 l fassenden Autoklaven, der mit Magnetrührer ausgerüstet war, wurden 440 g Benzol und 37,6 g Maleinsäureanhydrid vorgelegt. Dazu wurden 1,5 g Endomethylen- Δ^3 -tetrahydrobenzylendomethylen- Δ^3 -tetrahydrobenzoat und 0,75 g einer 25%igen Diacetylperoxidlösung in Dimethylphthalat gegeben. Nachdem 40 atm Äthylen aufgepreßt worden waren, wurde der Autoklav auf 70 bis 75° C aufgeheizt und 7 Stunden bei dieser Temperatur belassen. Nach Erkalten wurde das gebildete Polymerisat abfiltriert, mit Benzol gewaschen und 12 Stunden bei 60° C getrocknet. Es fiel in Form eines weißen leicht zerreibbaren Pulvers an (Ausbeute 94 %).

Nach dem Befeuchten mit Wasser wurde bei pH 7 mittels Natronlauge eine 1%ige wässrige Lösung hergestellt. Diese hatte eine Viskosität von 100.000 cP.

Vergleichsversuche

A) Das Beispiel 1 der vorliegenden Patentanmeldung wurde wiederholt; jedoch anstelle des dort eingesetzten Vernetzers wurden 1,5 g Dicyclopentadien verwendet. Bei gleicher Ausbeute wurde ein Produkt erhalten, das in 1%iger wässriger Lösung eine Viskosität von 17.000 cP aufwies.

B) Der Versuch 5 wurde wiederholt; jedoch anstelle des dort verwendeten Vernetzers wurden 1,5 g Dicyclopentadien eingesetzt. Es wurde in etwa gleicher Ausbeute ein Produkt erhalten, das in 1%iger wässriger Lösung bei einem pH-Wert von 7 eine Viskosität von 40.000 cP aufwies.

- 10 -

109814/2067

P a t e n t a n s p r ü c h e

- 1) Verfahren zur Herstellung von Carbonsäurefunktionen enthaltenden polymeren Verbindungen durch Polymerisation von Carbonsäuren bzw. Carbonsäureanhydridgruppen enthaltenden monoolefinischen Monomeren mit cyclischen Dienen, dadurch gekennzeichnet, daß man als cyclische Diene Verbindungen verwendet, die wenigstens zweimal den Norbornenring enthalten.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man 0,1 bis 10 Gewichtsprozent der Verbindungen mit einem Norbornenring, bezogen auf das gesamte polymerisierbare Monomergemisch verwendet.
- 3) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Norbornenring enthaltende Verbindungen Endomethylen- Δ^3 -tetrahydrobenzyl-endomethylen- Δ^3 -tetrahydrobenzoat bzw. Endomethylen- Δ^3 -tetrahydrobenzaldehyd-3,3-dimethylen-norbornen-5-acetal bzw. deren in 6-Stellung Methylgruppen tragende Derivate verwendet.
- 4) Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Carbonsäure bzw. Carbonsäureanhydride enthaltende Monomere (Meth)-acrylsäure, Crotonsäure oder Maleinsäure bzw. deren Anhydrid verwendet.
- 5) Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als weitere Comonomere ohne Carbonsäurefunktion Äthylen, Propylen, Styrol oder Acrylamid verwendet.
- 6) Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation in organischen Lösungsmitteln mit radikalbildenden Peroxiden bzw. Azoverbindungen durchführt.

H E N K E L & C I E . GmbH.

109814/2067

i.A.


(Dr. Haas) (Dr. Schulte Oestrich)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.